

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **04-080030**(43)Date of publication of application : **13.03.1992**

(51)Int.Cl.

**B32B 27/00  
C08J 7/04**(21)Application number : **02-195782**(71)Applicant : **YAMAMOTO TORU  
IGARI MASAMICHI**(22)Date of filing : **24.07.1990**(72)Inventor : **YAMAMOTO TORU  
YOSHIDA SHIGEO****(54) LAMINATED FILM AND MANUFACTURE THEREOF****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a laminated film with excellent gas barrier properties, heat resistance and electrically insulating properties by laminating at least on one face of a base material film a composite polymer which is obtained by polycondensation of a compsn. contg. an alkoxysilane, a silane coupling agent and boric acid based on a sol-gel method and whose main ingredient consists of a linear chain polymer.

**CONSTITUTION:** A compsn. contg. an alkoxysilane, a silane coupling agent and boric acid is polycondensed in the presence of a sol-gel method catalyst, water and an org. solvent to prepare a coating liq. contg. a composite polymer of a compsn. wherein the main ingredient consists of a linear chain polymer and at least one face of a base material film consisting of a thermoplastic resin is coated with the coating liq. and the coated film is heat-treated at 130° C or higher and m.p. of the thermoplastic resin or lower to form a composite polymer layer on the surface of the base material film. In addition, after this heat treatment, the laminated body is heat-treated again at a temp. of 170-300° C.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-80030

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>B 32 B 27/00  
C 08 J 7/04

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7717-4F  
7258-4F

④ 公開 平成4年(1992)3月13日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全7頁)

⑤ 発明の名称 積層フィルムおよびその製造方法

② 特 願 平2-195782

② 出 願 平2(1990)7月24日

⑦ 発 明 者 山 本 亨 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地 株式会社中戸研究所内

⑦ 発 明 者 吉 田 重 夫 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地 株式会社中戸研究所内

⑦ 出 願 人 山 本 亨 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地 株式会社中戸研究所内

⑦ 出 願 人 井 狩 雅 道 滋賀県野洲郡野洲町大字大篠原 6 番地 株式会社中戸研究所内

④ 代 理 人 弁理士 山本 秀策

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

積層フィルムおよびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 熱可塑性樹脂でなる基材フィルムと;

アルコキシシラン、シランカップリング剤およびホウ酸を含有する組成物を、ゾルーゲル法によって重縮合して得られる、主成分が直鎖状ポリマーよりなる複合ポリマーでなり、該基材フィルムの少なくとも片面に積層された、少なくとも1層の複合ポリマー層と;を含有する、

積層フィルム。

2. 前記組成物が、さらに1種以上の金属アルコキシドを含有する、請求項1に記載の積層フィルム。

3. アルコキシシラン、シランカップリング剤、およびホウ酸を含有する組成物を、ゾルーゲル法触媒、水、および有機溶剤の存在下に重縮合し、主成分が直鎖状ポリマーよりなる該組成物の複合ポリマーを含有する塗工液を調製する工程;

熱可塑性樹脂でなる基材フィルムの少なくとも片面に、該塗工液を塗布する工程;および

該積層体を、130℃以上で、かつ、該熱可塑性樹脂の融点以下の温度で熱処理して、該基材フィルム表面に複合ポリマー層を形成する工程;を包含する、

積層フィルムの製造方法。

4. さらに、前記熱処理工程の後に、前記積層体を、170~300℃の温度で再度熱処理する工程を包含する、請求項3に記載の方法。

5. 前記組成物が、さらに1種以上の金属アルコキシドを含有する、請求項3に記載の方法。

6. 前記ゾルーゲル法触媒が、水に実質的に不溶であり、かつ、有機溶媒に可溶な第3アミンである、請求項3に記載の方法。

7. 前記水が、前記アルコキシシラン1モルに対して0.8~2モルの割合で用いられる、請求項3に記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、優れたガスバリアー性、耐熱性、および電気絶縁性を有する積層フィルムに関する。  
(従来の技術)

熱可塑性樹脂フィルム、特にポリエステル系フィルムは、機械的強度、耐薬品性および透明性に優れ、さらに、価格が安価なことなどから広く用いられている。例えば、写真用ベースフィルム、磁気テープ用ベースフィルム、製図用フィルム、コンデンサーなどの電気機器用フィルム、メンブレンスイッチ、タッチパネル、キーボード、ラベルなどの工業用材料に用いられている。さらに、食品包装用包装材としても用いられている。

しかし、ポリエステル系フィルムを食品包装などの包装材料に用いる場合には、一般にガスバリアー性が不十分である。例えば、表1に、ポリエステル系フィルムとして最も汎用されているポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムと、ガスバリアー性に優れたフィルムであるポリ塩化ビニリデン(PVDC)フィルムとの酸素および水蒸気の透過性を示した。

表1

	酸素ガス <sup>1</sup> 透過性 (cc/m <sup>2</sup> )	水蒸気 <sup>2</sup> 透過性 (g/m <sup>2</sup> )
PETフィルム	130	24
PVDCフィルム	12	6

1) 20μmのフィルムを用い、24時間1atmでフィルムを透過した酸素ガスの量である。

2) 20μmのフィルムを用い、24時間、40℃、90%RHでフィルムを透過した水の量である。

表1から明らかなように、PETフィルムは酸素ガスおよび水蒸気をよく透過し、ガスバリアー性が低い。

一般に極性基を有する樹脂は、酸素ガスバリアー性が良好である。しかし、水酸基やアミド基などの極性基は水分子と結合しやすく、その酸素ガスバリアー性は湿度が高くなるにつれて低下する。したがって、このような極性基を有する樹脂でなるフィルムは、ガスバリアー性が湿度に影響され

ないPVDCフィルムと積層されて、湿度に依存しない優れたガスバリアー性を有する積層体フィルムとして使用されている。その他のタイプとしては、ビニルアルコールとエチレンとの共重合体(商品名エバル)、PVDCとアクリロニトリルとの共重合体などがあり、これらは、湿度に影響されない優れた酸素ガスバリアー性を有するため、食品包装用フィルムとして幅広く用いられている。

しかし、これらのガスバリアー性フィルムのほとんどは塩素系高分子を用いているため、その製造工程や廃棄経路で生じる有機性塩素による発ガン性、塩素ガスによるオゾン層の破壊などの種々の問題がある。

一般に、ポリエステル系フィルムを、回路基板などの電子部品に使用した場合には、耐熱性が低く、実用温度あるいは評価温度において熱による伸びや収縮、熱変形、着色、強度の劣化など種々の問題が生じる。例えば、PETは、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が69℃であり、低温で分子運動性に変化が生じ、伸びや収縮を生じやすい。さらに、主鎖

を構成する結合(エステル結合)の解離エネルギーが比較的低いため、高温で長時間使用すると解離などの不可逆的な化学変化が生じ、フィルムが劣化する。

耐熱性に優れた樹脂として、分子構造に芳香環や複素環を有する、エンジニアリングプラスチックと呼ばれる高分子が種々開発されている。このような耐熱性樹脂としては、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリオキシベンゾイル共重合体、ポリベンズイミダゾールなどがある。これらの樹脂は、従来の脂肪族を中心とした汎用プラスチックに比較して十分に高い耐熱性を有する。しかし、高温で、形状および物性を保持する性質(耐熱性)と、加熱成形時に容易に熔融可塑化し得る性質(加工性)とは、本質的に相反するものである。したがって、これらの耐熱性樹脂は、いずれも加工性が低いと

いう問題点を有し、特にフィルムに成形することが困難である。熔融成形を行うためには、非常に高い温度を付与する必要がある。そのため、コストが非常に高くなり、工業的に実用化することが難しい。

ポリエステル系フィルムを各種の絶縁材料として使用する場合には、その絶縁性が温度に依存し、 $T_g$ より高い温度で絶縁破壊電圧が急激に低下する傾向にある。さらに、長時間使用すると絶縁破壊電圧よりも低い電圧で絶縁破壊を起こすことがある。このような問題点を解決する手段として、ポリエステル系フィルムの表面にフェノール系樹脂などの熱硬化型耐熱性ポリマーあるいはポリイミド系ポリマーを被覆する方法が提案されているが、未だ実用には至っていない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、上記従来の欠点を解決するものであり、その目的とするところは、ガスバリアー性、耐熱性、および電気絶縁性に優れた積層フィルム、を提供することにある。さらに、本発明の目的は、

る基材フィルムの少なくとも片面に、該塗工液を塗布する工程；および、該基材フィルムを、 $130^{\circ}\text{C}$ 以上で、かつ、該熱可塑性樹脂の融点以下の温度で熱処理して、該基材フィルム表面に複合ポリマー層を形成する工程；を包含し、そのことにより上記目的が達成される。

好ましい実施態様によれば、本発明の方法は、さらに、前記熱処理工程の後に、前記積層体を、 $170\sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度で再度熱処理する工程を包含する。

本発明の基材フィルムとしては、透明な熱可塑性樹脂フィルムが用いられる。熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂；ポリオキシメチレンなどのポリエーテル系樹脂；ナイロン-6、ナイロン-6,6、ポリメタキシレンアジパミドなどのポリアミド系樹脂；ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル

そのような優れた特性を有する積層フィルムの製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の積層フィルムは、熱可塑性樹脂でなる基材フィルムと；アルコキシシラン、シランカップリング剤およびホウ酸を含有する組成物を、ゾルーゲル法によって重縮合して得られる、主成分が直鎖状ポリマーよりなる複合ポリマーでなり、該基材フィルムの少なくとも片面に積層された、少なくとも1層の複合ポリマー層と；を含有し、そのことにより上記目的が達成される。

好ましい実施態様によれば、本発明の積層フィルムでは、前記組成物は、さらに、1種以上の金属アルコキシドを含有する。

本発明の積層フィルムの製造方法は、アルコキシシラン、シランカップリング剤、およびホウ酸を含有する組成物を、ゾルーゲル法触媒、水、および有機溶剤の存在下に重縮合し、主成分が直鎖状ポリマーよりなる該組成物の複合ポリマーを含有する塗工液を調製する工程；熱可塑性樹脂でな

酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニルなどのビニル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；セロファン、アセテートなどのセルロース系樹脂；ポリイミド；ポリエーテルイミド；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルスルホン；ポリスルホン；ポリエーテルエーテルケトン；ポリエーテルケトンケトンなどがある。これらの樹脂は単独重合体であっても共重合体であってもよい。特に、機械的強度、成形性および経済性を考慮すると、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂が好適である。さらに、好ましくは、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を80モル%以上、グリコール成分としてエチレングリコールを80モル%以上含有する共重合ポリエステル、あるいは、ポリエチレンテレフタレートを80重量%以上の割合で含有するポリエステルの混合物が用いられる。

この共重合ポリエステルおよびポリエチレンテレフタレート以外のポリエステルに用いられる、

他のジカルボン酸成分としては、芳香族、脂肪族および脂環族ジカルボン酸のいずれもが使用され得る。芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが用いられる。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、シュウ酸などが用いられる。脂環族ジカルボン酸としては、1,3-シクロペンタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸などが用いられる。グリコール成分としては、炭素数が2~8の脂肪族グリコール、あるいは、炭素数が6~12の脂環族グリコールが好適である。このようなグリコールとしては、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタクリレート、p-キシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどがある。ポリエーテルグリコールもグリコール成分として用いられ得、

本発明には、必要に応じて、上記アルコキシシランとともに、ジルコニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシドなどの金属アルコキシドが用いられ得る。ジルコニウムアルコキシドは、 $Zr(OR^2)_4$ で示され、 $R^2$ は低級アルキル基である。具体的には、 $Zr(O-CH_3)_4$ 、 $Zr(O-C_2H_5)_4$ 、 $Zr(O-is-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(O-C_4H_9)_4$ などが用いられ得る。2種以上のこれらのアルコキシドを混合して用いてもよい。ジルコニウムアルコキシドを用いることによって、得られる積層フィルムの耐熱性が向上する。その使用量は、上記アルコキシシラン100重量部に対して10重量部以下の範囲であり、好ましくは約5重量部である。10重量部を上回ると、形成される複合ポリマーがゲル化しやすくなり、複合ポリマーの脆性が大きくなり、基材フィルムを被覆した際に複合ポリマー層が剥離しやすくなる。チタニウムアルコキシドは、 $Ti(OR^3)_4$ で示され、 $R^3$ は低級アルキル基である。具体的には、 $Ti(O-CH_3)_4$ 、 $Ti(O-C_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-C_4H_9)_4$ などが用いられ得る。2種以上のこれらのアルコキシドを

例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが用いられ得る。共重合成分の1部として、p-ヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸も用いられ得る。

これらのジカルボン酸成分とグリコール成分とは通常の方法により重合（あるいは共重合）されて所望のポリエステルが調製される。

基材フィルムは、このような熱可塑性樹脂を単体で、あるいは、1種以上の樹脂を熔融混合してフィルム状に成形した物が用いられる。このような基材フィルムは未延伸フィルムであっても、1軸または2軸配向フィルムであってもよい。さらに、このようなフィルムを2枚以上積層した積層体も用いられ得る。

本発明に用いられるアルコキシシランは、 $Si(O-R^1)_4$ で表され、 $R^1$ は、低級アルキル基である。具体的には、 $Si(O-CH_3)_4$ 、 $Si(O-C_2H_5)_4$ などが用いられる。これらのアルコキシシランを混合して使用してもよい。

混合して用いてもよい。チタニウムアルコキシドを用いることによって、得られる被膜の熱伝導率が低くなり、基材の耐熱性が著しく向上する。その使用量は、上記アルコキシシラン100重量部に対して5重量部以下の範囲であり、好ましくは約3重量部である。5重量部を上回ると、形成される複合ポリマーの脆性が大きくなり、基材フィルムを被覆した際に複合ポリマーが剥離しやすくなる。

上記アルコキシドとともに用いられるシランカップリング剤としては、既知の有機反応性基含有オルガノアルコキシシランが用いられ得る。特に、エポキシ基を有するオルガノアルコキシシランが好適である。それには、例えばγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、およびβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランがある。このようなシランカップリング剤は2種以上を混合して用いてもよい。このようなシランカップリング剤の使用量は、上記アルコ

キシシラン100重量部に対して、1～20重量部の範囲内である。20重量部以上を使用すると形成される複合ポリマーの剛性と脆性とが大きくなり、複合ポリマー層の絶縁性および加工性が低下する。

本発明では、複合ポリマーを構成する組成物にホウ酸が含有される。ホウ酸を添加することによって、得られる複合ポリマーのガスバリアー性、および耐熱性が著しく向上する。ホウ酸の含有量は、上記アルコキシシランおよび金属アルコキシドの合計量100重量部に対して1～10重量部の範囲であり、好ましくは、4重量部である。10重量部を上回ると複合ポリマーの剛性と脆性とが大きくなり、得られる積層フィルムの柔軟性が低下する。1重量%を下回ると、ガスバリアー性および耐熱性が得られない。

本発明の方法に用いられるゾルーゲル法触媒としては、水に実質的に不溶であり、かつ有機溶媒に可溶な第三アミンが用いられる。それには例えば、N,N-ジメチルベンジルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン

ド、シランカップリング剤、ホウ酸およびゾルーゲル法触媒の合計量100重量部当たり、30～100重量部である。

本発明の方法によれば、本発明の積層フィルムは、例えば以下のようにして形成される。まず、上記アルコキシシラン、シランカップリング剤、ホウ酸、ゾルーゲル法触媒、水、有機溶媒、および必要に応じて金属アルコキシドを混合して塗工液を調製する。この塗工液は次第に重縮合反応が進行して粘度が増加する。次いで、上記基材フィルムに、常法により、この塗工液を塗布し、乾燥する。乾燥により、上記、アルコキシシラン、金属アルコキシドおよびシランカップリング剤の重縮合がさらに進行し、複合ポリマーの層が形成される。好ましくは上記の操作を繰り返して、複数の複合ポリマー層を積層する。最後に、上記塗工液を塗布したフィルムを130℃以上で、かつ基材フィルムの融点以下の温度、好ましくは、150℃～200℃の範囲の温度で、30秒～10分間加熱すると、本発明の積層フィルムが得られる。このようにし

などがあり、特にN,N-ジメチルベンジルアミンが好適である。その使用量は、アルコキシシラン、金属アルコキシド、およびシランカップリング剤の合計量の100重量部当たり、0.01～10重量部、好ましくは約0.03重量部である。

本発明の方法には、上記アルコキシシランおよび金属アルコキシドの合計モル量1モルに対して、0.8～2モルの水が用いられる。好ましくは、1.5モルの水が用いられる。水の量が2モルを上回ると、上記アルコキシシランと金属アルコキシドとから得られるポリマーが球状粒子となり、さらに、この球状粒子同士が3次元的に架橋し、密度の低い、多孔性のポリマーとなる。多孔性のポリマーは、基材フィルムのガスバリアー性および耐熱性を改善することができない。水の量が、0.8モルを下回ると、加水分解反応が進行しにくくなる。

本発明の方法に用いられる有機溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどが用いられる。溶媒の使用量は、通常上記アルコキシシラン、金属アルコキシ

ドで得られた本発明の積層フィルムは、ガスバリアー性、耐熱性および電気絶縁性に優れる。さらに、この積層フィルムを、いったん、常温以下の温度に冷却した後、再度170～300℃の温度で熱処理することによって、フィルムのガスバリアー性が向上する。

#### (作用)

本発明の方法において、アルコキシシランおよび金属アルコキシドは、添加された水によって、加水分解される。次いでゾルーゲル法触媒の働きによって、生じた水酸基からプロトンが奪取され、加水分解生成物同士が脱水重縮合する。このとき、同時にシランカップリング剤も加水分解されて、アルコキシ基が水酸基となる。触媒の働きによりエポキシ基の開環も起こり、水酸基が生じる。加水分解されたシランカップリング剤と加水分解されたアルコキシドとの重縮合反応も進行する。このようにして生成する重縮合物は、Si-O-Si、Si-O-Zr、Si-O-Tiなどの結合からなる無機質部分と、シランカップリング剤に起因する有機部分とを含

有する複合ポリマーである。

上記の反応は、常温で進行し、塗工液は調製中に粘度が増加する。この塗工液を基材フィルムに塗布し、加熱して溶媒および重縮合反応により生成したアルコールを除去すると、縮重合反応が完結し、基材フィルム上に透明な複合ポリマーの層が形成される。複合ポリマー層を複数層積層した場合には、層間の複合ポリマー同士も縮合し、層と層との間が強固に結合する。さらに、シランカップリング剤の有機反応性基や加水分解によって生じた水酸基が、基材フィルム表面の水酸基と結合するため、基材フィルム表面と複合ポリマー層との接着性も良好である。

本発明の方法においては、添加される水の量が、アルコキシド類1モルに対して0.8モル～2モル、好ましくは、1.5モルに調節されているため、直鎖状の複合ポリマーが形成される。このような直鎖状ポリマーは結晶性を有し、非晶質部分の中に多数の微小の結晶が埋包された構造をとる。このような結晶構造は、結晶性有機ポリマー（例えば、

加熱によって再結合する。このようにして高温下で再結合されたSi-O-B結合は、非常に安定であり、容易に加水分解されない。

このようにして得られた積層フィルムは、SiO<sub>2</sub>を主成分とする複合ポリマーの層が積層されているため、電気絶縁性が良好である。さらに、上記のように、複合ポリマーが緻密な構造を有するため、ガスバリアー性、耐湿性、耐溶剤性および耐薬品性に優れる。そして、複合ポリマーが、基材フィルムを酸素や化学物質から効果的に隔離するため、高温下でも、酸化や他の化学反応による不可逆的な熱劣化が生じることがなく、耐熱性にも優れている。さらに、ジルコニウムアルコキシドやチタニウムアルコキシドなどの金属アルコキシドを用いて形成された複合ポリマーは、熱伝導率が低く、高温にさらされた際に基材フィルムに熱が伝わるのを防ぎ、熱による基材フィルムの伸びや収縮を防ぎ、耐熱性に優れる。そして、複合ポリマーがホウ酸を用いて調製されているため、ホウケイ酸ガラスと類似した特性を示し、熱膨張率

塩化ビニリデン）と同様であり、良好なガスバリアー性を示す。そして、このガスバリアー性は、極性基に起因するものでないため、湿度などに影響されず、長時間持続する。

さらに、本発明では、複合ポリマーを形成する組成物中にホウ酸が含有される。ホウ酸のB<sup>3+</sup>イオンは、複合ポリマーの結晶部分の表面に存在する架橋していない酸素原子を引き付けて、[BO<sub>4</sub>]の四面体状の構造単位を構成し、Si-O-Bの結合を形成する。その結果、非晶質部分のガラス構造の切れ目を四面体状の[BO<sub>4</sub>]で封止することになるため、非晶質部分が緻密な構造となり、得られる複合ポリマーのガスバリアー性がさらに改善される。Si-O-Bの結合は、空気中の水分などによって加水分解されやすいので、乾燥工程で2段階の加熱処理を実施することが好ましい。すなわち、最初の加熱で複合ポリマーを安定な構造に固定し、複合ポリマーの構造の中にSi-O-B結合を形成させる。その後積層フィルムを冷却した際に上記の結合は空気中の水分によって加水分解され、かつ、高温再

が小さく、寸法安定性に優れた積層フィルムが得られる。

本発明の積層フィルムは、上記のような優れた特性を有するので、電子機器などに用いる工業用材料として好適に使用される。さらに、本発明の積層フィルムは、無機質部分とともに有機部分を有する複合ポリマーで被覆されているため、基材フィルムの柔軟性が保持されている。したがって、包装材料としても使用可能である。特に、ガスバリアー性に優れるため、食品包装用フィルムとして好適に使用され得る。

#### (実施例)

以下に本発明を実施例につき説明する。

#### 実施例1

Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 25g、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 25g、2 N HCl 1.86g、および水1.51gを混合し、80℃で1～2時間攪拌した。このとき、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)と水とのモル比は、1:1.51である。次いで、エポキシシランSH6040（東レシリコン社製）2.5g、無水ホウ酸B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0gを加えて、さらに、1～2時間攪拌する。次いで、

N,N-ジメチルベンジルアミンの32重量%エタノール溶液0.5gを加えて攪拌すると、粘性のある塗工液が得られる。上記塗工液を、厚さ12 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートに塗布し、170℃で5分間乾燥し、いったん25℃以下に冷却した後、さらに、170～300℃で5分間再加熱する。このようにして厚さ20 $\mu$ mの積層フィルムを得た。

得られた積層フィルムのガスバリアー性を評価した結果を表2に示す。

表 2

酸素ガス <sup>1</sup> 透過性 (cc/m <sup>2</sup> )	0. 1
水蒸気 <sup>2</sup> 透過性 (g/m <sup>2</sup> )	5. 5

- 1) 24時間1 atmでフィルムを透過した酸素ガスの量である。  
2) 24時間、40℃、90%RHでフィルムを透過した水の量である。

表2の結果を表1と比較すると明らかなように、

較して柔軟性が向上し、90°および180°の角度に折り曲げを行っても、亀裂や複合ポリマー層の剝離などは起こらなかった。

さらに、実施例2および3で得られた積層フィルムの電気絶縁性を評価したところ、両方のフィルムで同様の結果が得られた。結果を表3に示す。

表 3

	常温	180℃	浸水状態
体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	1 0 <sup>15</sup>	1 0 <sup>12</sup>	1 0 <sup>15</sup>
絶縁破壊 電圧 (kV/0.1mm)	7. 5	6. 5	7. 0

#### (発明の効果)

このように本発明の積層フィルムは、ガスバリアー性、耐熱性、および電気絶縁性に優れる。従って、本発明の積層フィルムは、一般工業用のフ

本発明の積層フィルムは、酸素および水蒸気の透過性が非常に低く、ポリ塩化ビニリデンフィルムよりもさらに良好なガスバリアー性を有する。

#### 実施例 2

実施例1と同様にして調製した塗工液を、75 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの両面に塗工し、実施例1と同様の方法で乾燥して、本発明の積層フィルムを得た。

得られた積層フィルムを260℃のシリコンオイルバスに20秒間浸漬したが、フィルムに伸びや収縮などの変形は見られなかった。230～250℃のシリコンオイルバスに5分間浸漬したところフィルムの収縮率は0.5%であり、260℃では、0.7%であった。さらに、150℃30分間での収縮率は0.05%以下と考えられる。

#### 実施例 3

複合ポリマーに靱性を加えるために、実施例1の塗工液にZr(0-iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>1gを添加して、実施例2と同様にして本発明の積層フィルムを得た。

得られたフィルムは、実施例2のフィルムに比

フィルム材料として幅広く用いられ得る。さらに、ガスバリアー性が著しく良好であり、透明性および柔軟性があることから、包装用材料としても好適である。特に、塩素を含有しないことから環境汚染の問題がないので、食品包装用のフィルムとしての用途が期待される。地球環境の汚染問題が国際的に取り上げられている今日、フィルム製造メーカーは塩化ビニリデンフィルムなどの塩素を含有するフィルムの製造を中止する方針を決定している。したがって、本発明の積層フィルムは、次世代の食品包装用フィルムとしての用途がおおいに期待される。

以 上

代理人 弁理士 山本秀策